

03357855 05169843

LEXSEE JP-A 05169843

COPYRIGHT: 1993, JPO & Japio

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

05169843

July 9, 1993

REVERSIBLE THERMAL RECORDING MATERIAL

INVENTOR: INOUE YASUSHI; HIEDA YOSHIHIRO; SHINAGAWA KIE

APPL-NO: 03357855

FILED-DATE: December 25, 1991

ASSIGNEE-AT-ISSUE: NITTO DENKO CORP

PUB-TYPE: July 9, 1993 - Un-examined patent application (A)

PUB-COUNTRY: Japan (JP)

IPC-MAIN-CL: B 41M005#36

IPC-ADDL-CL: B 41M005#26

ENGLISH-ABST:

PURPOSE: To improve the adhesive properties of a base material and an optical reflecting layer and flexibility thereof while obtaining a high contrast by forming a reflecting layer onto the base material through a thermal crosslinking resin and a reversible thermal recording layer containing a resin matrix and an organic low molecular substance on the reflecting layer.

CONSTITUTION: In the reversible thermal recording material, a magnetic card member 7, in which a magnetic recording layer 2 is formed onto one surface of a card member 1, is formed, and a thermal crosslinking resin layer (a smoothing layer) 3 is shaped onto the magnetic recording layer 2. A reflecting layer 4 composed of a metallic thin-film is formed onto the thermal crosslinking resin layer 3, and a thermal recording layer 5 capable of reversibly recording and erasing information is formed onto the reflecting layer 4. The thermal recording layer 5 contains a resin matrix and an organic low molecular substance dispersed into the resin matrix, and an overcoat layer 6 is further shaped onto the thermal recording layer 5. The thermal crosslinking resin layer 3 is formed for improving the adhesive properties of a base material and an optical reflecting layer, and the resin of a urethane group, an epoxy group, a melamine group, an acrylic group, etc., is used.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-169843

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/36 5/26		8305-2H 6956-2H	B 4 1 M 5/ 26 5/ 18	1 0 2 1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

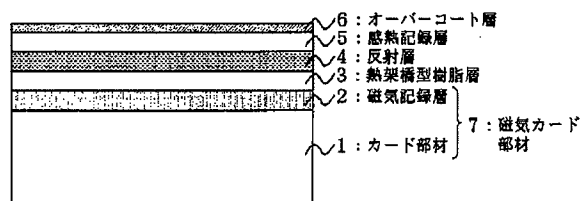
(21)出願番号	特願平3-357855	(71)出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日	平成3年(1991)12月25日	(72)発明者	井上 泰史 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72)発明者	稗田 嘉弘 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72)発明者	品川 貴恵 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(74)代理人	弁理士 森岡 博

(54)【発明の名称】 可逆性感熱記録材料

(57)【要約】

【構成】 本発明の可逆性感熱記録材料は、磁気カード部材、該磁気カード部材上に設けた熱架橋型樹脂層、該樹脂層上に設けた反射層、並びに該反射層上に設けた樹脂母材および有機低分子物質を含む感熱記録層を設ける可逆性感熱記録材料が設けられている。

【効果】 本発明の可逆性感熱記録材料は、コントラストが高く、曲げなどのストレスに強く、基材と感熱層との密着性に優れている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材、該基材上に設けた熱架橋型樹脂層、該熱架橋型樹脂層上に設けた反射層、並びに該反射層上に設けた樹脂母材および有機低分子物質を含む可逆性感熱記録層を設けてなる可逆性感熱記録材料。

【請求項2】 表面に磁気記録層を有する磁気カード部材を基材として用いた請求項1に記載の可逆性感熱記録材料。

【請求項3】 感熱記録層を基材の磁気記録層側または磁気記録層の反対側の一部または全面に設けた請求項2記載の可逆性感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、温度変化にもとづき可逆的に画像の形成及び消去を繰り返し行うことのできる可逆性感熱記録材料に関する。また、本発明の可逆性感熱記録材料は磁気カードとして用いられ。

【0002】

【従来の技術】近年、サーマルヘッドの普及にともない、感熱記録材料の用途は急激に拡大している。特に通信、運輸、流通等の分野において急速に普及しつつあるプリペイドカードにおいては、磁気情報を可視情報としてカード上に表示することが多い。このような磁気カードは、ハイウエーカード、JRオレンジカード、あるいは百貨店、スーパーマーケット等のプリペイドカードなどとして広く使用されている。

【0003】しかしながら、このような磁気カード上で可視情報を表示できる面積は限られており、高額なプリペイドカードの場合には、その残高を追記していくと情報が表示し切れなくなることがある。このような場合は、通常新しいカードを再発行するなどして対応しておりコストが高くなるなどの問題がある。

【0004】このような問題を解決するためには、同一エリアに複数回記録・消去ができる可逆性記録材料を用いるのが好ましい。このような材料を用いると、古い情報を消去し、新しい情報を表示することができるので、表示しきれなくなって新しいカードを再発行する必要はない。

【0005】従来、このような可逆的に情報を記録、消去することのできる感熱記録材料として、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリアミド等の樹脂母材中に高級アルコール、高級脂肪酸等の有機低分子物質を分散させた感熱記録層を有するものが提案されている(特開昭54-119377号、特開昭55-154198号および特開平2-1363号等)。

【0006】かかる材料による画像の形成及び消去は、温度による感熱記録層の可逆的な透明度変化を利用するものである。すなわち、この記録材料はある温度($t_1 \sim t_1'$)では透明状態を示し(ただし $t_1 < t_1'$)、また

温度(t_1')以上では白濁状態を示す。磁気カードに記録層を設けた場合、記録層を加熱するには特にサーマルヘッドが好ましい。つまり、初期状態を透明状態にし、サーマルヘッドで(t_1')以上の温度を加えることによりその部分を白濁化し、文字、模様を記録する。また、初期状態を白濁状態とし、サーマルヘッドで($t_1 \sim t_1'$)の温度を加えることによりその部分を透明化させて記録してもよい。これらの消去に際しては、熱ロール、サーマルヘッドなどにより前者の場合は($t_1 \sim t_1'$)、後者の場合(t_1')以上の温度を加えればよい。

【0007】このような可逆性感熱記録層のコントラストを向上させて記録内容を確認しやすくするためには、可逆性感熱記録層の下にアルミニウム蒸着膜などの光反射層が設けられる。このような反射層が金属の蒸着膜である場合、基材の表面が凹凸を有すると充分なコントラストが得られない。このため、基材表面に平滑な層を設ける提案がなされており、このような平滑層の素材としては、光架橋型樹脂が用いられている(特開平3-130188号参照)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような紫外線、電子線などによる光架橋型の樹脂は一般に脆く、アルミニウムなどの金属蒸着膜との密着性も充分でないため、特に磁気カードのような熱的、機械的ストレスのかかる媒体の平滑層としては不適當であった。

【0009】本発明の目的は、基材と光反射層との接着性、可撓性に優れ、かつ高いコントラストを有し視覚性に優れた可逆性感熱記録材料を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記問題を解決するため種々検討を重ねた結果、基材と反射層との間に設ける平滑層として熱架橋型樹脂層を用いることにより基材と反射層との間に優れた接着性が得られるとの知見を得て本発明を完成するに至った。

【0011】本発明は基材、該基材上に設けた熱架橋型樹脂層、該熱架橋型樹脂層上に設けた反射層、並びに該反射層上に設けた樹脂母材および有機低分子物質を含む可逆性感熱記録層を設けてなる可逆性感熱記録材料を提供するものである。

【0012】本発明の可逆性感熱記録材料は、表面に磁気記録層を設けた磁気カード部材を基材として用いるのが特に好ましい。この場合、可逆性感熱記録層は基材表面の磁気層上、もしくはその反対面のいずれに設けてもよい。また、基材の全面に設けてもよく、一部分に設けてもよい。

【0013】つぎに本発明の可逆性感熱記録材料を図面により具体的に説明する。図1は表面に磁気記録層を塗工した基材の上に可逆性感熱記録層を設けた感熱記録材料の一具体例を示す概略断面図である。図1において、

カード部材1の片面には磁気記録層2が設けられ、磁気カード部材(基材)7が形成される。該磁気記録層2の上には熱架橋型樹脂層(平滑層)3が設けられ、該樹脂層3上には金属薄膜からなる反射層4が設けられる。該反射層4上には可逆的に情報の記録、消去の可能な感熱記録層5が設けられる。感熱記録層5は樹脂母材とこれに分散された有機低分子物質を含有する。該感熱記録層5のさらに上にはオーバーコート層6が設けられる。

【0014】本発明の記録材料の感熱記録層は、繰り返して情報の記録、消去を行うことができ、サーマルヘッドなどの加熱記録装置を用いて感熱記録層に視覚的な記録を行うことができる。また、同じ装置を用いて容易に記録を消去し再記録する書き換え、情報の更新が可能である。

【0015】本発明記録材料の可逆性感熱記録層に使用される樹脂母材は、有機低分子物質を均一に分散保持した層を形成し、最大透明時の透明度に大きく影響する。このため樹脂母材は透明性がよく、機械的に安定で、かつ成膜性のよい樹脂が好ましい。例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体等の塩化ビニル系共重合体；ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体；ポリエステル、ポリアミド、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール系樹脂、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、アクリレート-メタクリレート共重合体等のアクリル樹脂；シリコーン樹脂、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、芳香族ポリアミド、フェノキシ型樹脂、セルロース系樹脂などの熱可塑性樹脂あるいはその他の熱硬化性樹脂などが挙げられる。これらの母材樹脂は単独で、あるいは二種以上を混合して用いることができる。

【0016】また、感熱記録層に配合される前記有機低分子物質としては、高級脂肪酸、特に炭素数16以上の高級脂肪酸の少なくとも1種が用いられる。かかる炭素数16以上の高級脂肪酸の具体例としては、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、ヘンエイコサン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、ペンタコサン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、トリアコンタン酸、ノナコサン酸、メリシン酸、2-ヘキサデセン酸、トランス-3-ヘキサデセン酸、2-ヘプタデセン酸、トランス-2-オクタデセン酸、シス-2-オクタデカン酸、トランス-4-オクタデセン酸、シス-6-オクタデセン酸、エライジン酸、バセニン酸、トランス-ゴンドイン酸、エルカ酸、ブラシン酸、セラコレイン酸、トランス-セラコレイン酸、トランス-8, トランス-10-オクタデカジエン酸、

リノエライジン酸、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、プソイドエレオステアリン酸、1, 2, 20-ヘンエイコサジエン酸等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上混合して使用してよい。

【0017】有機低分子物質としては、前記高級脂肪酸にさらに一般式： $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m-\text{S}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ [式中、 m および n は各々別個に1~5の整数]で示されるスルフィドを混合して用いるのが好ましい。このスルフィドを炭素数16以上の高級脂肪酸と組合せることにより、透明化温度領域の高温側への移行と領域幅の拡大が実現できる。前記スルフィドの具体例としては(1, 1'-ジカルボキシ)ジメチルスルフィド、

(2, 2'-ジカルボキシ)ジエチルスルフィド[チオジプロピオン酸]、(3, 3'-ジカルボキシ)ジプロピルスルフィド、(1, 2'-ジカルボキシ)メチルエチルスルフィド、(1, 3'-ジカルボキシ)メチルプロピルスルフィド、(1, 4'-ジカルボキシ)メチルブチルスルフィド、(2, 3'-ジカルボキシ)エチルプロピルスルフィド、(2, 4'-ジカルボキシ)エチルブチルスルフィド、(5, 5'-ジカルボキシ)ジペンチルスルフィド等が挙げられ、特にチオジプロピオン酸が好ましい。これらは単独で又は2種以上混合して使用してもよい。

【0018】前記高級脂肪酸とチオジプロピオン酸などのスルフィドとの配合割合は重量比で90:10~10:90、好ましくは90:10~30:70である。前記の範囲よりスルフィドが少ないと透明温度幅の拡大が充分でなく、一方、多いとコントラストが低下する。

【0019】また、感熱記録層中の有機低分子物質と樹脂母材との配合割合は有機低分子物質100重量部に対して、樹脂母材50~1600重量部程度が好ましく、100~500重量部が特に好ましい。母材の配合量が50重量部未満である場合は、有機低分子物質を母材中に安定に保持した膜を形成することが困難となる。一方、母材が1600重量部を越えると白濁する有機低分子物質の量が少ないため、書き込まれた記録情報を鮮明に読み取ることができず記録材料として好ましくない。なお、有機低分子物質は母材中に均一に分散していて、しかも十分に固定されていることが好ましく、母材と一部相溶していてもよい。

【0020】可逆性感熱記録層中には、さらに必要に応じて滑剤、静電防止剤、可塑剤、分散剤、安定剤、界面活性剤、無機あるいは有機の充填剤などの各種添加剤を配合してもよい。

【0021】感熱記録層の形成に用いられる溶剤は、母材及び有機低分子物質の種類によって種々選択されてよいが、例えばテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ベンゼン等が挙げられる。なお、分散液を使用した場合だけでなく、溶液を使用した場合も得られる感熱記録層中では有機低分子物質は微

粒子として析出し分散状態で存在する。

【0022】前記の各成分を用いて感熱記録層を形成するには一般に、樹脂母材及び有機低分子物質の二成分を溶解した溶液を調製するか、または有機低分子物質のうち少なくとも1種を溶解しない溶剤を用いて樹脂母材の溶液を調製し、これに有機低分子物質を微粒子状に分散し、さらに高沸点溶剤を溶解した分散液を調製する。これらの調製液は、前記磁気カード部材の磁気層面またはその反対側に直接塗工してもよく、またプラスチック、ガラス板、金属板、紙、布等の基材上に塗布し、乾燥して感熱記録層を形成し、ついでこれを磁気カード部材などの基材上に接着してもよい。

【0023】感熱記録層の膜厚は用途によっても異なるが一般に1～20 μm が好ましい。感熱記録層の厚さがこれより厚くなるとサーマルヘッドなどからの熱が伝わりにくくなり、また1 μm 未満ではコントラスト（白濁度）が低下し好ましくない。なお、サーマルヘッド以外の加熱方法を用いる場合はかかる制限はない。

【0024】本発明の可逆性感熱記録材料では、コントラストを向上させて記録内容を確認しやすくするため（視認性の向上）、前記可逆性感熱記録層の下に厚さ0.01～0.5 μm のAl、Ag、Snなどの金属反射層が真空蒸着、スパッタリングなどにより設けられる。この場合、基材に凹凸があると鏡面が得られず、光反射層としての役目を果たすことができない。また、基材の種類によっては金属膜との密着性が悪い。

【0025】このような基材の凹凸を平坦化し、基材と光反射層との密着性を向上させるため、熱架橋型樹脂層（以下、平滑層ともいう）を磁気カード部材上に設け、磁気カードのような曲げ、引っ掻きなどのストレスがかかりやすい媒体への金属層の形成を容易にする。

【0026】このような平滑層に用いられる熱架橋型樹脂としては、ウレタン系、エポキシ系、メラミン系、アクリル系、ポリエステル系、フェノール樹脂系など従来公知の熱架橋型樹脂がいずれも使用できる。基材上にこれら平滑層を設けるにあたっては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどもしくはこれらの混合溶剤に樹脂を溶解し、グラビアコーター、キスコーター、ロールコーターなど従来する方法で塗工したのち乾燥し、熱架橋を行う。乾燥後の平滑層の膜厚は、0.2～10 μm

が好ましい。

【0027】磁気面側に可逆性感熱記録材料を設ける場合、平滑層の厚みは1～3 μm であるのが好ましい。平滑層の厚みが1 μm より小さいと磁気層の凹凸を隠蔽できない。一方、磁気層上に設ける各層の合計膜厚は、磁気出力の低下を招かないために通常10 μm 以下である必要がある。したがって、平滑層の厚みの上限は3 μm 程度が好ましい。

【0028】また、記録、消去時におけるサーマルヘッドなど加熱装置の熱、圧力によって可逆性感熱記録層が変形したり、また繰り返し同じ場所へ印字することにより外観が著しく劣化する。このような変形、劣化、あるいは消去時の打痕、記録時のスティッキングを防止し、リサイクルに耐えるようにするため、感熱層の上にオーバーコート層を設けてもよい。このようなオーバーコート層としては、シリコン系、アクリル系、フッ素系、エポキシ系、ウレタン系などの有機物質、あるいはSiO₂、SiO、MgO、ZnO、TiO₂、Al₂O₃、AlN、Ta₂O₅などの無機物質を用いてもよい。また、オーバーコート層として熱硬化性、電子線硬化性、紫外線硬化性樹脂を用いてもよい。

【0029】このようなオーバーコート層は、従来公知の塗工または真空蒸着法などにより形成することができ、有機物質の場合、厚みは0.01～10 μm 、好ましくは0.1～5 μm である。厚みがこれより少ないとオーバーコートの効果が少なく、一方、これより大きいと記録、消去の際の伝熱性が低下し共に好ましくない。なお、必要に応じて、反射層と感熱層との間に下引き層を設けてもよく、また感熱層とオーバーコート層の間に中間層などを設けてもよい。

【0030】このような可逆性感熱記録層を有する磁気カードは、ハイウエーカード、百貨店、スーパーマーケット等で用いられる各種プリペイドカード、JRオレンジカード、ストアードフェアカードなど幅広く利用できる。

【0031】

【実施例】つぎに本発明の感熱記録材料を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。なお以下に部とあるのは重量部を意味する。

【0032】〔実施例1〕

組 成	配合量
エポキシ系樹脂 （(株)油化シェルエポキシ製；エピコート828）	10部
イミダゾール （(株)油化シェルエポキシ製；エピキュアMI-2）	0.4部
トルエン	90部

上記組成の平滑層溶液をメイヤーバーを用いて100 μ m厚の白PET上に乾燥膜厚2 μ mとなるように塗布した。ついで140℃で10分間熱硬化させたのち、真空蒸着により厚さ0.05 μ mのアルミニウム層を設けた。このようにして作成した支持体についてアルミ層を内側にして折り曲げた後、割れ、剥離などの外観を調べた。

【0033】また、このように作成した支持体の下引き層として、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体（(株)日本ゼオン製；400x110A）10部およびメチルエチルケトン90部からなる溶液を乾燥膜厚1 μ mとなるように塗布し、さらに下記組成の可逆性感熱記録材料を乾燥膜厚5 μ mとなるように塗布した。

組 成	配合量
ベヘン酸	7 部
チオジプロピオン酸	3 部
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 ((株)UCC製；VYHH)	25 部
1,3-ペンタジエン重合体	2 部
テトラヒドロフラン	120 部

つぎにオーバーコート層として、アクリル系UV硬化樹脂（(株)旭電化製；BR370）を厚み3 μ mとなるように塗布し、UV照射（500mJ/cm²）して硬化した。

【0034】以上のようにして作製したサンプルの密着

性を評価するため、粘着テープ（(株)ニチバン製；No. 405）にてクロスカット試験（ゴバン目テープ剥離試験）を行った。

【0035】〔実施例2〕

組 成	配合量
ウレタン系樹脂 ((株)三洋化成製；サンプレンC-800B-40)	10 部
トルエン	90 部

上記組成の平滑層溶液をメイヤーバーで磁気シートの磁気面側に乾燥膜厚2 μ mとなるように塗布した。ついで140℃で10分間熱硬化させたのち、真空蒸着により厚さ0.05 μ mのアルミニウム層を設けた。得られた支持体の折り曲げ、割れ、剥離などの外観を調べた。

【0036】以下、実施例1と同様にして感熱記録層、オーバーコート層を設け同様の評価を行った。

【0037】〔実施例3〕実施例2にて用いた平滑層溶

液をメイヤーバーを用いて磁気シートの磁気面と反対側に乾燥膜厚1 μ mとなるように塗布した。ついで140℃で10分間硬化させたのち、真空蒸着により厚さ0.05 μ mのアルミニウム層を設けた。

【0038】以下、実施例1と同様にして感熱記録層、オーバーコート層を設け同様の評価を行った。

【0039】〔比較例1〕

組 成	配合量
アクリル系UV架橋樹脂 ((株)旭電化製；BR370)	10 部
トルエン	90 部

上記組成の平滑層溶液をメイヤーバーを用いて100 μ m厚の白PET上に乾燥膜厚2 μ mとなるように塗布した。ついでUV照射（500mJ/cm²）したのち、真空蒸着により厚さ0.05 μ mのアルミニウム層を設けた。

【0040】以下、実施例1と同様にして感熱記録層、

オーバーコート層を設け同様の評価を行った。

【0041】〔比較例2〕比較例1の配合の平滑層溶液をメイヤーバーを用いて磁気シートの磁気面側に乾燥膜厚2 μ mとなるように塗布した。ついでUV照射（500mJ/cm²）したのち、真空蒸着により厚さ0.05 μ mのアルミニウム層を設けた。

【0042】以下、実施例1と同様にして感熱記録層、オーバーコート層を設け同様の評価を行った。

【0043】その結果、実施例1～3の支持体は曲げ試験によっても変化がみられなかったのに対し、比較例1～2の支持体はアルミ層表面に細かいクラックが発生した。また、可逆性感熱記録層、オーバーコート層を設けたサンプルに関して、密着性試験を行った結果はつぎのとおりであった。

剥離数	
実施例1	0/100
" 2	0/100
" 3	0/100
比較例1	100/100
" 2	100/100

上記のごとく実施例1～3のサンプルは良好であるの

に対し、比較例1～2のサンプルはアルミ層と平滑層の界面で剥離が見られた。

【0044】

【発明の効果】本発明のコントラストが高く、可逆性感熱記録材料は曲げなどのストレスに強く、基材と感熱層との密着性が優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の可逆性感熱記録材料の一具体例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 カード部材
- 2 磁気記録層
- 3 熱架橋型樹脂層
- 4 反射層
- 5 感熱記録層
- 6 オーバーコート層
- 7 磁気カード部材

【図1】

